

(19) 日本国特許庁 (J P)

# 再公表特許 (A 1)

(11) 国際公開番号

WO 99 / 3 9 0 3 0

発行日 平成12年9月19日 (2000.9.19)

(43) 国際公開日 平成11年8月5日 (1999.8.5)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

D 0 1 F 6/70

6/78

C 0 8 G 18/10

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 36 頁)

出願番号 特願平11-539144  
(21) 国際出願番号 PCT / J P 9 8 / 0 0 4 0 0  
(22) 国際出願日 平成10年1月30日 (1998.1.30)  
(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L U, MC, NL, PT, SE), BR, CA, CN, I D, J P, KR, MX, RU, TR, US, VN

(71) 出願人 日清紡績株式会社  
東京都中央区日本橋人形町2丁目31番11号  
(72) 発明者 提 信寿  
徳島県徳島市川内町中島635 日清紡績株式会社徳島工場内  
(72) 発明者 田村 健治  
徳島県徳島市川内町中島635 日清紡績株式会社徳島工場内  
(72) 発明者 吉本 光彦  
徳島県徳島市川内町中島635 日清紡績株式会社徳島工場内  
(74) 代理人 弁理士 遠山 勉 (外2名)

(54) 【発明の名称】 ポリウレタン弾性体および弾性糸の製造方法

(57) 【要約】

分子量600以上の第1のポリマージオールと、分子量600以上の第2のポリマージオールと、分子量500以下の第1の低分子量ジオールと、第2の低分子量ジオールと、第1のジイソシアネートと、第2のジイソシアネートとを主原料とし、原料中における第1のジイソシアネート及び第2のジイソシアネートの合計量が、第1のポリマージオール、第2のポリマージオール、第1の低分子量ジオール及び第2の低分子量ジオールの合計モル量に対して0.95~1.25倍のモル量であるポリウレタン弾性糸の製造方法であって、第1のポリマージオールと第1の低分子量ジオールと第1のジイソシアネートとを反応させて得られる水酸基末端プレポリマーと、第2のポリマージオールと第2の低分子量ジオールと第2のジイソシアネートとを反応させて得られるイソシアネート末端プレポリマーとを連続的に反応させて得られる流動状態のポリウレタンポリマーを、連続的にノズルから押し出すことを特徴とするポリウレタン弾性体または弾性糸を製造する。

**【特許請求の範囲】**

1. 分子量600以上の第1のポリマージオールと、前記第1のポリマージオールと同一であっても異なってもよい分子量600以上の第2のポリマージオールと、分子量500以下の第1の低分子量ジオールと、前記第1の低分子量ジオールと同一であっても異なってもよい第2の低分子量ジオールと、第1のジイソシアネートと、前記第1のジイソシアネートと同一であっても異なってもよい第2のジイソシアネートとを主原料とし、

原料中における第1のジイソシアネート及び第2のジイソシアネートの合計量が、第1のポリマージオール、第2のポリマージオール、第1の低分子量ジオール及び第2の低分子量ジオールの合計モル量に対して0.95～1.25倍のモル量であるポリウレタン弾性系の製造方法であって、

第1のポリマージオールと第1の低分子量ジオールと第1のジイソシアネートとを反応させて得られる水酸基末端プレポリマーと、第2のポリマージオールと第2の低分子量ジオールと第2のジイソシアネートとを反応させて得られるイソシアネート末端プレポリマーとを連続的に反応させて得られる流動状態のポリウレタンポリマーを、連続的にノズルから押し出すことを特徴とするポリウレタン弾性系の製造方法。

2. 前記第2の低分子量ジオールが、第2のポリマージオールに対して1.0倍未満のモル量であることを特徴とする請求項1記載のポリウレタン弾性系の製造方法。

3. 前記水酸基末端プレポリマーが、第1のポリマージオール及び第2のポリマージオールの全量に対して60モル%～10モル%の量の第1のポリマージオールと、この第1のポリマージオールに対して1.3～2.5倍のモル量の第1のジイソシアネートと、第1のポリマージオールに対し2倍以上のモル量の第1の低分子量ジオールとを反応させて得られ、

かつ、前記イソシアネート末端プレポリマーが、第1のポリマージオール及び第

2のポリマージオールの全量に対して90モル%～40モル%の第2のポリマージオールと、この第2のポリマージオールに対して2倍以上のモル量の第2のジ

(3)

イソシアネートと、第2のポリマージオールに対して1.0倍未満のモル量の第2の低分子量ジオールとを反応させて得られることを特徴とする請求項1または2に記載のポリウレタン弾性糸の製造方法。

4. 前記水酸基末端プレポリマーが、第1のポリマージオールと第1のジイソシアネートとを反応させて第1の前駆物質を得た後、第1の前駆物質と第1の低分子量ジオールとを反応させて得られ、

かつ、前記イソシアネート末端プレポリマーが、第2のポリマージオールと第2のイソシアネートとを反応させて第2の前駆物質を得た後、第2の前駆物質と第2のポリマージオールに対して1.0倍未満のモル量の第2の低分子量ジオールとを反応させて得られることを特徴とする請求項1～3の何れかに記載のポリウレタン弾性糸の製造方法。

5. 第1のポリマージオール及び第2のポリマージオールがそれぞれポリエーテルジオール及びポリエステルジオールからなる群より選ばれることを特徴とする請求項1～4の何れかに記載のポリウレタン弾性糸の製造方法。

6. 第1のポリマージオールがポリエーテルジオールであり、第2のポリマージオールがポリエステルジオールである請求項5に記載のポリウレタン弾性糸の製造方法。

7. 分子量600以上の第1のポリマージオールと、前記第1のポリマージオールと同一であっても異なってもよい分子量600以上の第2のポリマージオールと、分子量500以下の第1の低分子量ジオールと、前記第1の低分子量ジオールと同一であっても異なってもよい第2の低分子量ジオールと、第1のジイソシアネートと、前記第1のジイソシアネートと同一であっても異なってもよい第2のジイソシアネートとを主原料とし、

原料中における第1のジイソシアネート及び第2のジイソシアネートの合計量が、第1のポリマージオール、第2のポリマージオール、第1の低分子量ジオール及び第2の低分子量ジオールの合計モル量に対して0.95～1.25倍のモル量であり、前記第2の低分子量ジオールが、第2のポリマージオールに対して1.0倍未満のモル量であるポリウレタン弾性体の製造方法であって、

(4)

第1のポリマージオールと第1の低分子量ジオールと第1のジイソシアネートとを反応させて得られる水酸基末端プレポリマーと、第2のポリマージオールと第2の低分子量ジオールと第2のジイソシアネートとを反応させて得られるイソシアネート末端プレポリマーとを連続的に反応させて得られる流動状態のポリウレタンポリマーを、連続的にノズルから押し出すことを特徴とするポリウレタン弾性体の製造方法。

8. 前記水酸基末端プレポリマーが、第1のポリマージオール及び第2のポリマージオールの全量に対して60モル%～10モル%の量の第1のポリマージオールと、この第1のポリマージオールに対して1.3～2.5倍のモル量の第1のジイソシアネートと、第1のポリマージオールに対し2倍以上のモル量の第1の低分子量ジオールとを反応させて得られ、

かつ、前記イソシアネート末端プレポリマーが、第1のポリマージオール及び第2のポリマージオールの全量に対して90モル%～40モル%の第2のポリマージオールと、この第2のポリマージオールに対して2倍以上のモル量の第2のジイソシアネートと、第2のポリマージオールに対して1.0倍未満のモル量の第2の低分子量ジオールとを反応させて得られることを特徴とする請求項7に記載のポリウレタン弾性体の製造方法。

9. 前記水酸基末端プレポリマーが、第1のポリマージオールと第1のジイソシアネートとを反応させて第1の前駆物質を得た後、第1の前駆物質と第1の低分子量ジオールとを反応させて得られ、

かつ、前記イソシアネート末端プレポリマーが、第2のポリマージオールと第2のイソシアネートとを反応させて第2の前駆物質を得た後、第2の前駆物質と第

2のポリマージオールに対して1.0倍未満のモル量の第2の低分子量ジオールとを反応させて得られることを特徴とすることを特徴とする請求項7または8に記載のポリウレタン弾性体の製造方法。

10. 前記第1のポリマージオール及び第2のポリマージオールがそれぞれポリエーテルジオール及びポリエステルジオールからなる群より選ばれることを特徴とする請求項7～9の何れかに記載のポリウレタン弾性体の製造方法。

1 1. 第1のポリマージオールがポリエーテルジオールであり、第2のポリマージオールがポリエステルジオールである請求項10に記載のポリウレタン弾性体の製造方法。

1 2. 分子量600以上の第1のポリマージオールと、前記第1のポリマージオールと同一であっても異なってもよい分子量600以上の第2のポリマージオールと、分子量500以下の低分子量ジオールと、第1のジイソシアネートと、前記第1のジイソシアネートと同一であっても異なってもよい第2のジイソシアネートとを主原料とし、

原料中における第1のジイソシアネート及び第2のジイソシアネートの合計量が、第1のポリマージオール、第2のポリマージオール及び低分子量ジオールの合計モル量に対して0.95～1.25倍のモル量であるポリウレタン弾性系の製造方法であって、

第1のポリマージオールと低分子量ジオールと第1のジイソシアネートとを反応させて得られる水酸基末端プレポリマーと、第2のポリマージオールと第2のジイソシアネートとを反応させて得られるイソシアネート末端プレポリマーとを連続的に反応させて得られる流動状態のポリウレタンポリマーを、連続的にノズルから押し出すことを特徴とするポリウレタン弾性系の製造方法。

1 3. 前記水酸基末端プレポリマーが、第1のポリマージオール及び第2のポリマージオールの全量に対して60モル%～10モル%の量の第1のポリマージ

オールと、この第1のポリマージオールに対して1.3～2.5倍のモル量の第1のジイソシアネートと、第1のポリマージオールに対し2倍以上のモル量の低分子量ジオールとを反応させて得られ、

かつ、前記イソシアネート末端プレポリマーが、第1のポリマージオール及び第2のポリマージオールの全量に対して90モル%～40モル%の第2のポリマージオールと、この第2のポリマージオールに対して2倍以上のモル量の第2のジイソシアネートとを反応させて得られることを特徴とする請求項12に記載のポリウレタン弾性系の製造方法。

1 4. 前記水酸基末端プレポリマーが、第1のポリマージオールと第1のジイ

(6)

ソシアネートとを反応させて前駆物質を得た後、該前駆物質と低分子量ジオールとを反応させて得られることを特徴とする請求項 12 または 13 に記載のポリウレタン弾性糸の製造方法。

15. 第1のポリマージオール及び第2のポリマージオールがそれぞれポリエーテルジオール及びポリエステルジオールからなる群より選ばれることを特徴とする請求項 12～14 の何れかに記載のポリウレタン弾性糸の製造方法。

16. 第1のポリマージオールがポリエーテルジオールであり、第2のポリマージオールがポリエステルジオールである請求項 15 に記載のポリウレタン弾性糸の製造方法。

17. 分子量 600 以上の第1のポリマージオールと、前記第1のポリマージオールと同一であっても異なってもよい分子量 600 以上の第2のポリマージオールと、分子量 500 以下の低分子量ジオールと、第1のジイソシアネートと、前記第1のジイソシアネートと同一であっても異なってもよい第2のジイソシアネートとを主原料とし、

原料中における第1のジイソシアネート及び第2のジイソシアネートの合計量が、第1のポリマージオール、第2のポリマージオール及び低分子量ジオールの合計

モル量に対して 0.95～1.25 倍のモル量であるポリウレタン弾性糸の製造方法であって、

第1のポリマージオールと低分子量ジオールと第1のジイソシアネートとを反応させて得られる水酸基末端プレポリマーと、第2のポリマージオールと第2のジイソシアネートとを反応させて得られるイソシアネート末端プレポリマーとを連続的に反応させて得られる流動状態のポリウレタンポリマーを、連続的にノズルから押し出すことを特徴とするポリウレタン弾性体の製造方法。

18. 前記水酸基末端プレポリマーが、第1のポリマージオール及び第2のポリマージオールの全量に対して 60 モル%～10 モル%の量の第1のポリマージオールと、この第1のポリマージオールに対して 1.3～2.5 倍のモル量の第1のジイソシアネートと、第1のポリマージオールに対し 2 倍以上のモル量の低

(7)

分子量ジオールとを反応させて得られ、

かつ、前記イソシアネート末端プレポリマーが、第1のポリマージオール及び第2のポリマージオールの全量に対して90モル%～40モル%の第2のポリマージオールと、この第2のポリマージオールに対して2倍以上のモル量の第2のジイソシアネートとを反応させて得られることを特徴とする請求項17に記載のポリウレタン弾性体の製造方法。

19. 前記水酸基末端プレポリマーが、第1のポリマージオールと第1のジイソシアネートとを反応させて前駆物質を得た後、該前駆物質と低分子量ジオールとを反応させて得られることを特徴とする請求項17または18に記載のポリウレタン弾性体の製造方法。

20. 前記第1のポリマージオール及び第2のポリマージオールがそれぞれポリエーテルジオール及びポリエステルジオールからなる群より選ばれることを特徴とする請求項17～19の何れかに記載のポリウレタン弾性体の製造方法。

21. 第1のポリマージオールがポリエーテルジオールであり、第2のポリマージオールがポリエステルジオールである請求項20に記載のポリウレタン弾性体の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****ポリウレタン弾性体および弾性糸の製造方法****技術分野**

本発明は、反応紡出法によるポリウレタン弾性体特に弾性糸の製造方法に関するものである。

**背景技術**

ポリマージオール、ジイソシアネート及び低分子量ジオールとから製造した熱可塑性ポリウレタンペレットを使用し、押出成形法によってポリウレタン弾性体を製造することは公知である。しかし、この方法では押出成型の際にポリマー中の一部の結合が分解し、高温雰囲気中伸長後の残留歪などの熱的性質の満足できるポリウレタン弾性体、特に熱的性質の良好なポリウレタン弾性糸を得ることはできない。

一方、熔融紡出法によるポリウレタン弾性糸の熱的性質を向上させる目的で、ポリマージオール、ジイソシアネート、低分子量ジオールをワンショット法により重合し、この重合系より直接紡出する方法や、イソシアネート末端プレポリマーと低分子量ジオールとを反応させ、この反応系より直接紡出する方法等の反応紡出法等も公知である。これらの反応紡出法により得られる弾性体は、ポリマーの熱的履歴が少ないために、ペレットを使用した熔融紡出法による弾性体よりも熱的性質の向上が認められる。すなわち、ペレットを使用した熔融紡糸方法では合成後ペレット中に残存するイソシアネートは空気中の水分と反応してウレア基を生成するか、アロファネート又はビュレット反応による3次元結合を生成する。ウレア基及び3次元結合はポリマーの熱的性質を向上させるが、押出成形の際に分解が起こる。一方、反応紡出法により得られた弾性体では、ウレア基及び3次元結合がそのままポリマー中に残り良好な熱的性質を保つことができる。しかし、

反応紡出法そのものが、ポリマー合成途中の未完成で不安定なポリマーを紡出しやすいものであるため、一般的に可紡性が劣っている。更に、粘度、容積比の大きく異なる反応成分を混合しながら反応させる結果、混合不良により多くの異常



反応物を生成しやすく、又、少量成分を精度良く計量することが困難なため、紡出安定性に欠けるばかりでなく、均質なポリウレタン弾性糸、特に均質な細デニールのポリウレタン弾性糸を得ることは困難である。

反応紡出法によるポリウレタン弾性体の熱的性質をより一層向上させるには、ポリマージオール及び低分子ジオールに対するジイソシアネートのモル比を高くすることが一般的に有効である。しかし、ジイソシアネートのモル比を高くした場合、紡出時にポリウレタンポリマーの分子量が十分大きくなり、可紡性が低下するので、本発明の発明者等は、イソシアネート末端プレポリマーと低分子量ジオールとからの反応紡出法の実施にあたり、ジイソシアネートダイマー若しくは微粉末シリカ等の特殊添加物を添加して可紡性を向上させる方法を提唱した（特公昭63-53287号及び特公昭63-53288号公報）。しかし、この方法にも、これらの添加物の均一分散性に難があり、工程が複雑になると共に、反応時の混合条件の選択が難しい等の問題が残されていた。

また、水酸基末端とイソシアネート末端のプレポリマーの粘度差を少なくし混合状態をよくするために、予めポリマージオール及びこのポリマージオールの1～3倍のモル量の低分子量ジオールを混合したものとイソシアネートとを反応させ、水酸基末端のプレポリマーとイソシアネート末端のプレポリマーとを作製し、両者を反応させてペレットなどのエラストマーを得る方法も公知である（特公平43-639号公報）。しかしながら、この方法において得られたエラストマーはそれを熔融して紡糸するための熔融紡糸用のエラストマーであり、ポリオールなどの原料を連続的に反応させて紡糸することは開示されていない。

#### 発明の開示

本発明は、上述した従来技術の難点を解消して、熱的性質に優れたポリウレタン弾性体、特に弾性糸を反応紡出法により安定に製造する方法を提供することを

目的となされた。

すなわち、本発明は、分子量600以上の第1のポリマージオールと、前記第1のポリマージオールと同一であっても異なってもよい分子量600以上の第2のポリマージオールと、分子量500以下の第1の低分子量ジオールと、前

記第1の低分子量ジオールと同一であっても異なってもよい第2の低分子量ジオールと、第1のジイソシアネートと、前記第1のジイソシアネートと同一であっても異なってもよい第2のジイソシアネートとを主原料とし、原料中における第1のジイソシアネート及び第2のジイソシアネートの合計量が、第1のポリマージオール、第2のポリマージオール、第1の低分子量ジオール及び第2の低分子量ジオールの合計モル量に対して0.95～1.25倍のモル量であるポリウレタン弾性系の製造方法であって、第1のポリマージオールと第1の低分子量ジオールと第1のジイソシアネートとを反応させて得られる水酸基末端プレポリマーと、第2のポリマージオールと第2の低分子量ジオールと第2のジイソシアネートとを反応させて得られるイソシアネート末端プレポリマーとを連続的に反応させて得られる流動状態のポリウレタンポリマーを、連続的にノズルから押し出すことを特徴とするポリウレタン弾性系の製造方法である。

該製造方法では、前記第2の低分子量ジオールを、第2のポリマージオールに対して1.0倍未満のモル量とすることが好ましい。

また、本発明は、分子量600以上の第1のポリマージオールと、前記第1のポリマージオールと同一であっても異なってもよい分子量600以上の、第2のポリマージオールと、分子量500以下の第1の低分子量ジオールと、前記第1の低分子量ジオールと同一であっても異なってもよい第2の低分子量ジオールと、第1のジイソシアネートと、前記第1のジイソシアネートと同一であっても異なってもよい第2のジイソシアネートとを主原料とし、原料中における第1のジイソシアネート及び第2のジイソシアネートの合計量が、第1のポリマージオール、第2のポリマージオール、第1の低分子量ジオール及び第2の低分子量ジオールの合計モル量に対して0.95～1.25倍のモル量であり、前記第2の低分子量ジオールが、第2のポリマージオールに対して1

0倍未満のモル量であるポリウレタン弾性体の製造方法であって、第1のポリマージオールと第1の低分子量ジオールと第1のジイソシアネートと

を反応させて得られる水酸基末端プレポリマーと、第2のポリマージオールと第2の低分子量ジオールと第2のジイソシアネートとを反応させて得られるイソシアネート末端プレポリマーとを連続的に反応させて得られる流動状態のポリウレタンポリマーを、連続的にノズルから押し出すことを特徴とするポリウレタン弾性体の製造方法である。

また、本発明は、分子量600以上の第1のポリマージオールと、前記第1のポリマージオールと同一であっても異なってもよい分子量600以上の第2のポリマージオールと、分子量500以下の低分子量ジオールと、第1のジイソシアネートと、前記第1のジイソシアネートと同一であっても異なってもよい第2のジイソシアネートとを主原料とし、

原料中における第1のジイソシアネート及び第2のジイソシアネートの合計量が、第1のポリマージオール、第2のポリマージオール及び低分子量ジオールの合計モル量に対して0.95～1.25倍のモル量であるポリウレタン弾性系の製造方法であって、

第1のポリマージオールと低分子量ジオールと第1のジイソシアネートとを反応させて得られる水酸基末端プレポリマーと、第2のポリマージオールと第2のジイソシアネートとを反応させて得られるイソシアネート末端プレポリマーとを連続的に反応させて得られる流動状態のポリウレタンポリマーを、連続的にノズルから押し出すことを特徴とするポリウレタン弾性系の製造方法である。

また、本発明は、分子量600以上の第1のポリマージオールと、前記第1のポリマージオールと同一であっても異なってもよい分子量600以上の第2のポリマージオールと、分子量500以下の低分子量ジオールと、第1のジイソシアネートと、前記第1のジイソシアネートと同一であっても異なってもよい第2のジイソシアネートとを主原料とし、

原料中における第1のジイソシアネート及び第2のジイソシアネートの合計量が、第1のポリマージオール、第2のポリマージオール及び低分子量ジオールの合計モル量に対して0.95～1.25倍のモル量であるポリウレタン弾性系の製造

方法であって、

第1のポリマージオールと低分子量ジオールと第1のジイソシアネートとを反応させて得られる水酸基末端プレポリマーと、第2のポリマージオールと第2のジイソシアネートとを反応させて得られるイソシアネート末端プレポリマーとを連続的に反応させて得られる流動状態のポリウレタンポリマーを、連続的にノズルから押し出すことを特徴とするポリウレタン弾性体の製造方法である。

なお、本明細書においては、特に明示しない限り、「ポリマージオール」は分子量が600以上のポリマージオールであり、また「低分子量ジオール」は分子量が500以下のジオールであることを意味する。

上記本発明の製造方法においては、前記水酸基末端プレポリマーが、第1のポリマージオール及び第2のポリマージオールの全量に対して60モル%～10モル%の量の第1のポリマージオールと、この第1のポリマージオールに対して1.3～2.5倍のモル量の第1のジイソシアネートと、第1のポリマージオールに対し2倍以上のモル量の第1の低分子量ジオールとを反応させて得られ、かつ、前記イソシアネート末端プレポリマーが、第1のポリマージオール及び第2のポリマージオールの全量に対して90モル%～40モル%の第2のポリマージオールと、この第2のポリマージオールに対して2倍以上のモル量の第2のジイソシアネートとを反応させて得られるものであることが好ましい。

また、本発明の製造方法においては、前記水酸基末端プレポリマーが、第1のポリマージオールと第1のジイソシアネートとを反応させて第1の前駆物質を得た後、該前駆物質と低分子量ジオールとを反応させて得られるものであることが好ましい。さらに、イソシアネート末端プレポリマーを作製するために第2のポリマージオールと第2のジイソシアネートと第2の低分子量ジオールとを用いる場合には、前記水酸基末端プレポリマーが、第1のポリマージオールと第1のジイソシアネートとを反応させて第1の前駆物質を得た後、第1の前駆物質と第1の低分子量ジオールとを反応させて得られ、かつ、前記イソシアネート末端プレポリマーが、第2のポリマージオールと第2のイソシアネートとを反応させて第2の前駆物質を得た後、第2の前駆物質と第2のポリマージオールに対して1.0倍未満のモル量の第2の低分子量ジオールとを反応させて得られるものである

ことが好ましい。

また、本発明の製造方法においては、前記第1のポリマージオール及び第2のポリマージオールがそれぞれポリエーテルジオール及びポリエステルジオールからなる群より選ばれることが好ましい。さらに、本発明の製造方法においては、第1のポリマージオールがポリエーテルジオールであり、第2のポリマージオールがポリエステルジオールであることが好ましい。

また、本発明は、上記方法により製造されるポリウレタン弾性体及び弾性糸を提供するものである。

以下本発明を詳細に説明する。

重合系からポリウレタン弾性体または弾性糸（以下「弾性体等」ということがある）を直接紡出するにあたり、最も重要な点は、反応成分の反応性を考慮したうえで、理想的な混合状態を実現することにある。特に弾性糸において、ポリマージオール、ジイソシアネート及び低分子量ジオールから生成したポリウレタンを、重合系より直接紡出するにあたり、ワンショット法、イソシアネート末端プレポリマーと低分子量ジオールとを反応させる従来のプレポリマー法（以下、単に「従来のプレポリマー法」ということがある）、更には微粉末シリカ等の添加物を併用する方法のいずれを採用しても、すでに述べたように各反応成分の粘度及び容積比の点から十分な混合効果は期待できず、不均一な混合状態で低分子量ジオールとジイソシアネートが反応する機会が多いため、異常反応物を生成しやすく、又、少量成分を精度良く計量することが困難であり、結果として紡出安定性に欠けるという問題は本質的に解決されていない。又、弾性体及び弾性糸において、各反応成分の粘度及び容積比の点に加えて更に異常反応が少なく理想的な混合状態を実現することが求められている。

本発明の発明者等は、上記問題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、ほぼ同容積の、比較的粘度の近い2種類のプレポリマーを連続的に反応させて得られる流動状態のポリウレタンポリマーを、直接ノズルから連続的に押し出すことにより、また2種類のプレポリマーの理想的な配合条件を見いだすことにより、反応の均一性を増し、特殊な添加物なしでも熱的安定性に優れたポリウレタン弾性

体及び弾性糸を安定して紡出することに成功し、本発明を完成させたものである。

前記2種類のプレポリマーのうち的一方は、第1のポリマージオールと第1の低分子量ジオールと第1のジイソシアネートとを反応させて得られる水酸基末端プレポリマーである。他方は、第2のポリマージオールと第2の低分子量ジオールと第2のジイソシアネートとを反応させて得られるイソシアネート末端プレポリマーである。ここで、第1のポリマージオールと第2のポリマージオールとは同一のポリマージオールであっても異なるものであってもよい。また第1の低分子量ジオールと第2の低分子量ジオールとは同一の低分子量ジオールであっても異なるものであってもよい。さらに、第1のジイソシアネートと第2のイソシアネートとは同一のジイソシアネートであっても異なるものであってもよい。

本発明の製造方法では、第1のジイソシアネート及び第2のジイソシアネートの合計量は、第1のポリマージオール、第2のポリマージオール、第1の低分子量ジオール及び第2の低分子量ジオールの合計モル量に対して0.95～1.25倍のモル量であり、好ましくは1.03～1.15である。

第1のジイソシアネート及び第2のジイソシアネートの合計量と、第1のポリマージオール、第2のポリマージオール、第1の低分子量ジオール及び第2の低分子量ジオールの合計モル量とのモル比について上記要件を満たせば、ポリウレタン弾性体等におけるポリマージオールとジイソシアネートと低分子量ジオールとの量比は、それぞれの分子量および所望の弾性体性能などにより種々変更することができる。また、水酸基末端プレポリマーを得るための原料成分の量比としては、第1のポリマージオールが第1及び第2のポリマージオール全量の好ましくは60モル%～10モル%、特に好ましくは、50モル%～15モル%であり、第1のジイソシアネートが第1のポリマージオールに対し好ましくは1.3～2.5倍のモル量、特に好ましくは1.8～2.1倍のモル量であり、第1の低分子量ジオールが第1のポリマージオールに対し好ましくは2倍以上のモル量、特に好ましくは4倍以上のモル量、という量比が好ましく例示される。他方、イソシアネート末端プレポリマーを得るための原料成分の量比としては、第2のポリマージオールが第1及び第2のポリマージオール全量に対して好ましくは9

0モル%～40モル%、特に好ましくは85モル%～50モル%であり、第2のジイ

ソシアネートが第2のポリマージオールに対して好ましくは2倍以上のモル量、特に好ましくは3倍以上のモル量であり、第2の低分子量ジオールが第2のポリマージオールに対して好ましくは1.0倍未満のモル量、特に好ましくは0.5倍以下のモル量が例示される。

尚、水酸基末端プレポリマーに用いられる第1のポリマージオールの量が全量の60モル%以上の場合は、水酸基末端プレポリマーの粘度が概して10,000センチポイズ（温度70℃、以下粘度はことわりのない限り70℃での値である）以上と高くなる一方、イソシアネート末端プレポリマーの粘度が概して800センチポイズ以下と低くなること、又、水酸基末端プレポリマーに用いられる第1のポリマージオールの量が全量の10モル%以下の場合は、水酸基末端プレポリマーの粘度が概して500センチポイズ以下と低くなる一方、イソシアネート末端プレポリマーの粘度が概して5,000センチポイズ以上と高くなることにより、いずれの場合も水酸基末端プレポリマー及びイソシアネート末端プレポリマーの2種のプレポリマーの混合状態にあまり良い影響を与えない。

また、イソシアネート末端プレポリマーに使用する第2の低分子量ジオールが第2のポリマージオールに対して1.0倍以上のモル量であると、イソシアネート末端プレポリマーの粘度が概して20,000センチポイズ以上となり、水酸基末端プレポリマーの粘度との差が大きくなりやすいため、2種のプレポリマーの混合状態にあまり良い影響を与えない。従って、第2の低分子量ジオールの配合量は、第2のポリマージオールに対して1.0倍未満のモル量であることが好ましい。また、紡糸安定性を特に重視する場合は、第2の低分子量ジオールは、より好ましくは第2のポリマージオールに対して0.5倍以下のモル量であり、さらには第2の低分子量ジオールを配合しないという選択も可能である。

一方、2種類のプレポリマーへのジイソシアネートの配分比率も、水酸基末端プレポリマー合成時の異常反応物の生成や水酸基末端プレポリマーの粘度に大きく影響する。水酸基末端プレポリマーで使用する第1のジイソシアネートの量が

、水酸基末端プレポリマーで使用する第1のポリマージオールは2.5モル倍より多いモル量である場合は、水酸基末端プレポリマー中に第1の低分子量ジオールと第1のジイソシアネートとが反応した異常反応物が生成するため、紡出安定性

が低下する傾向にある。一方、水酸基末端プレポリマーで使用する第1のジイソシアネートの量が、1.3モル倍未満の場合は、水酸基末端プレポリマーの粘度が、70℃において10,000センチポイズ以上と高くなり、この結果イソシアネート末端プレポリマーとの混合状態が悪化して紡出安定性に良い影響を与えない。

水酸基末端プレポリマー及びイソシアネート末端プレポリマーは、所定の反応温度、反応時間などの条件下で各種原料成分を混合、攪拌することにより得ることができる。具体的にはポリマージオールとジイソシアネートと低分子量ジオールとをワンショットで反応させることもでき、また、更に効果的な方法としては、ポリマージオールとジイソシアネートとを反応させてまずイソシアネート末端を有するポリマーを含有してなる前駆物質を得、この得られた前駆物質に対し低分子量ジオールを反応させて、水酸基末端プレポリマーまたはイソシアネート末端プレポリマーとするという段階的反応法を挙げることができる。

この段階的方法は、例えば、水酸基末端プレポリマーの場合、第1及び第2のポリマージオール全量に対して60モル%～10モル%の第1のポリマージオールと、このポリマージオールに対し1.3～2.5倍のモル量の第1のジイソシアネートとを反応させて第1の前駆物質を得た後、この第1の前駆物質に対し、第1のポリマージオールに対し2倍以上のモル量の第1の低分子量ジオールとを反応させるという方法により具現化される。また、イソシアネート末端プレポリマーの場合、例えば、第1および第2のポリマージオール全量に対して90モル%～40モル%第2のポリマージオールと、第2のポリマージオールに対し2倍以上のモル量の第2のジイソシアネートとを反応させて第2の前駆物質を得た後、この第2の前駆物質と、第2のポリマージオールに対して1.0倍未満のモル量の第2の低分子量ジオールとを反応させることにより具体化される。



さらに、イソシアネート末端プレポリマーの場合、第2のポリマージオールに対して2倍以上のモル量の第2のジイソシアネートを、第2のポリマージオールに対し1.3～2.5倍、特に好ましくは1.8～2.1倍のモル量の第2のジイソシアネートと、残りの第2のジイソシアネートとの2つに分けて段階的に反応させて得ることもできる。具体的には、第1および第2のポリマージオール全

量に対して90モル%～40モル%の第2のポリマージオールと、このポリマージオールに対しまず先に1.3～2.5倍、特に好ましくは1.8～2.1倍のモル量の第2のジイソシアネートとを反応させて、第3の前駆物質を得た後、この第3の前駆物質に対し、第2のポリマージオールに対し1.0倍未満のモル量の第2の低分子量ジオールとを反応させて第4の前駆物質を得る。その後、この第4の前駆物質に対し、第2のジイソシアネートの残量を反応させるという段階的反応法によっても得ることができる。

水酸基末端プレポリマーを段階的方法により得る場合、水酸基末端プレポリマーの第一段階の反応で使用する第1のジイソシアネートの量が、第1のポリマージオールの2.5倍より多いモル量の場合には水酸基末端プレポリマー中に $(DI)_m$ 分子 ( $m \geq 2$ ) 等の異常反応物が多く混在することになりやすい(略号中のDは低分子量ジオールを、Iはジイソシアネートをそれぞれ表す。以下、同じ)。一方、第1のジイソシアネートの量が1.3倍より少ないモル量の場合、イソシアネート末端プレポリマー中にジイソシアネートモノマーが多量に配合されて残存する結果、水酸基末端プレポリマーとイソシアネート末端プレポリマーとの反応時に、 $(DI)_n$ 分子 ( $n \geq 2$ ) 等の異常反応物を生成しやすくなる。すなわち、第1のジイソシアネートの量が、第1のポリマージオールの2.5倍より多いモル量の場合および第1のポリマージオールの1.3倍より少ないモル量の場合のいずれの場合も、紡出安定性に良い影響を与えない。

水酸基末端プレポリマーを製造する際の、反応温度、反応時間等の条件は、原料成分の種類などにより調整してよい。例えば、第1のポリマージオールと第1のジイソシアネートと第1の低分子量ジオールとをワンショットで反応させる場合であれば、反応温度として好ましくは60～130℃、特に好ましくは80～

120℃であり、また反応時間として好ましくは30～100分、特に好ましくは50～70分である。また、段階的方法による場合には、第1のポリマージオールと第1のジイソシアネートとの反応の反応温度として好ましくは60～130℃、特に好ましくは80～120℃、また反応時間として好ましくは30～100分、特に好ましくは50～70分である。得られた第1の前駆物質と低分子量ジオールとの反応温度として好ましくは、60～130℃、特に好ましくは80～100℃である。

また、イソシアネート末端プレポリマーの場合、例えば、第2のポリマージオールに対して第2のジイソシアネートを2倍以上反応させて第2の前駆物質とすることができるが、この前駆物質に反応させる第2の低分子量ジオールが少量の場合、具体的には第2のポリマージオールに対して1.0倍未満のモル量程度であれば、上記のような異常反応物が生成しにくいため問題ない。

イソシアネート末端プレポリマーを製造する際の、反応温度、反応時間等の条件は、原料成分の種類などにより調整してよい。例えば、第2のポリマージオールと第2のジイソシアネートと第2の低分子量ジオールとをワンショットで反応させる場合であれば、反応温度として好ましくは60～130℃、特に好ましくは80～120℃であり、また反応時間として好ましくは30～100分、特に好ましくは50～70分である。また、段階的方法による場合には、第2のポリマージオールと第2のジイソシアネートとの反応の反応温度として好ましくは60～130℃、特に好ましくは80～120℃、また反応時間として好ましくは30～100分、特に好ましくは50～70分である。さらに低分子量ジオールを反応させる場合には、得られた第2の前駆物質と低分子量ジオールとの反応温度として好ましくは、60～130℃、特に好ましくは80～100℃である。また、攪拌などの条件は適宜定めてよい。

尚、水酸基末端プレポリマーおよびイソシアネート末端プレポリマーの粘度は、使用する原料の種類、配合比率、反応温度等によって異なり、そして、使用する原料の種類、配合比率は、目的とするポリウレタン弾性体の物性によって決定されるものであるが、本発明においては、2種類のプレポリマーの粘度が比較的

近くなるように、各構成成分の量比を調整するものとする。2種類のプレポリマーの粘度比は、好ましくは10倍以下、更に好ましくは5倍以下、特に好ましくは4倍以下であり、容積比についてもほぼ同様である。

そして、上記説明した2種類のプレポリマーを、一定の反応時間を保ったうえで、連続的に混合攪拌しながら出口に送り出す機構を有する反応機に、一定比率で送り込んでポリウレタンポリマーを形成させ、得られたポリウレタンポリマーが流動状態を示しているうちにノズルより連続的に押し出した後、冷却して巻取

ることにより、ポリウレタン弾性体を得られる。尚、前記ノズルの形状により、繊維状、テープ状、コード状、チューブ状等、種々の形状の弾性体を得られ、繊維状、すなわちポリウレタン弾性糸を製造するときに特に本発明の製造方法は有用である。

本発明の製造方法で用いられる分子量600以上のポリマージオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサングリコール、ネオペンチルグリコール、3-メチルー1、5-ペンタンジオール等の2価アルコールと、アジピン酸、セバシン酸等の2価カルボン酸との縮合物、及びポリカプロラク톤のようなポリエステルグリコール、及びエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、テトラヒドロフラン等の開環重合により得られるポリエーテルグリコール等が好ましく例示される。ポリマージオールは、1種又は2種以上を混合して用いてもよい。

尚、このポリマージオールの分子量が600より小さいと、得られた弾性体の伸度が低くなりすぎるので好ましくなく、逆に分子量が高すぎる場合は、弾性回復性が低下するが、これは他の要因との交絡が大きく、好ましい上限がどの程度であるかは一概には決め難い。低分子量ジオール及びジイソシアネートの種類及び使用量等によって異なるが、一般的にいつて好ましい分子量の範囲は、分子量600～3000の範囲が適当な場合が多い。

ポリマージオールの種類は用途により必要とされる物性により適宜選択することができる。例えば、第1のポリマージオールおよび第2のポリマージオールの全量がポリエステルジオールである場合は、得られるポリウレタン弾性体または

弾性糸は、耐摩耗性、耐油性、引裂き強度等に優れたものとなる。又、第1のポリマージオールおよび第2のポリマージオールの全量がポリエーテルジオールである場合は、得られるポリウレタン弾性体または弾性糸は、耐加水分解性、耐かび性等に優れたものとなる。さらに、ポリエステルジオール及びポリエーテルジオールのそれぞれの長所を合わせ持つように、ポリエステルジオール及びポリエーテルジオールを併用することもできる。

ポリエステルジオール及びポリエーテルジオールを併用する場合には、両者を混合して水酸基末端プレポリマー、イソシアネート末端プレポリマーのそれぞれ

の作製に用いてもよいが、両者の物性を効果的に発揮するためには、水酸基末端プレポリマーを構成する第1のポリマージオールとしてポリエーテルジオールを使用し、イソシアネート末端プレポリマーを構成する第2のポリマージオールとしてポリエステルジオールを用いることが好ましい。即ち、ポリエステルジオールはポリウレタン弾性体等の耐摩耗性、耐油性、引裂き強度等を向上させるためには多く使用するほど効果が認められ、一方、ポリエーテルジオールは耐かび性を向上するためにはポリマージオールの全量の15モル%以上配合することで効果を発揮することが認められる。そのため、両者の物性を効果的に発揮するには、ポリマージオール全量に対してポリエーテルジオールを15～50モル%、好ましくは、15～35モル%とし、ポリエステルジオールを85～50モル%、好ましくは85～65モル%としてポリエステルジオールをより多く配合することがよい。又、ここで、水酸基末端プレポリマーとイソシアネート末端プレポリマーへのポリマージオールの配合について、特に両プレポリマーの粘度差を少なくする点からイソシアネート末端プレポリマーにより多くポリマージオールを配合することが好ましい。この両者を満足させるためには、水酸基末端プレポリマーを構成する第1のポリマージオールにポリエーテルジオールを使用し、イソシアネート末端プレポリマーを構成する第2のポリマージオールとしてポリエステルジオールを用いることが好ましい。

一方、本発明の製造方法において用いられる分子量500以下の低分子量ジオールとして好ましくは、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレン

グリコール、ヘキサンジオール、ビスベータヒドロキシエトキシベンゼン、シクロヘキサンジメタノール等が挙げられ、特に好ましくはブチレングリコールが挙げられる。また、ジイソシアネートとして好ましくは、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、およびこれらの水添物、並びにイソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられ、特に好ましくはジフェニルメタンジイソシアネートが挙げられる。分子量500以下の低分子量ジオールおよびジイソシアネートはそれぞれ1種又は2種以上を混合して用いてもよい。

また、本発明の製造方法にあつては、通常ポリウレタン弾性体等を製造する場合に用いられる酸化チタン、紫外線吸収剤、酸化防止剤等の任意成分を原料に配合することができる。

本発明の製造方法においては、水酸基末端プレポリマーとイソシアネート末端プレポリマーとを混合、攪拌して連続的に反応させて流動状態のポリウレタンポリマーを得、これを連続的にノズルから押し出してポリウレタン弾性体または弾性糸を得る。すなわち、本発明の製造方法は反応紡出法の一様といえる。

水酸基末端プレポリマーとイソシアネート末端プレポリマーとを反応を行う反応機としては、前記2種類のプレポリマー用の入り口からポリウレタンポリマー用の出口までの間に、内容物のショートパスがなく、2種類のプレポリマーを、一定の反応時間を保ったうえで、連続的に混合攪拌しながら出口に送り出す機構を有する構造のものでありさえすれば、通常用いられているものでよく、特に限定する必要はない。尚、反応機内の混合攪拌には、スクリュータイプ、攪拌翼タイプ等の回転式のほか、静的混合攪拌装置などを用いることができる。反応機による水酸基末端プレポリマーとイソシアネート末端プレポリマーとの反応における反応時間、反応温度などの条件は原料の違いなどにより調整してよいが、反応時間として好ましくは1～90分、特に好ましくは1～60分を例示でき、また反応温度として好ましくは160～220℃であり、特に好ましくは180～210℃を例示できる。

以下、発明の作用について詳説する。

低分子量ジオールとジイソシアネートとの反応生成物である $D(I D)_m$  ( $m \geq 2$ )、 $I(D I)_n$  ( $n \geq 2$ )等は、一般に融点が高く、プレポリマーに対する溶解性が劣り、紡糸安定性を悪化させる原因となるので、このような化合物の生成を極力避ける必要があり、その半面、熱的性質や弾性性能の面からは、ポリウレタン弾性体等の構造中にはハードセグメントとして $-I D I D-$ の繰り返しが不可欠である。

そこで、本発明においては、第1のポリマージオール（以下、Pと略記する）1モルに対し、例えば1.3～2.5モル量の第1のジイソシアネートと過剰のモル量の第1の低分子量ジオールとを反応させ、極力 $D I P I D$ および $D$ の混合状態である水酸基末端プレポリマーを作る。一方、第2のポリマージオールと第

2のジイソシアネートとを反応させ、或いは、この反応の後さらに、第2の低分子量ジオールを反応させ、 $I P I$ および $I$ の混合状態であるイソシアネート末端プレポリマーを作る。

そして、この2種類のプレポリマーを反応機中で反応させると、水酸基末端プレポリマー中の第1の低分子量ジオールと、イソシアネート末端プレポリマー中の第2のジイソシアネートモノマーがまず優先的に反応して $D I P I D$ と $I P I$ との間に $-I D I D-$ の繰り返し構造を持つハードセグメントをバランスよく形成する結果、本発明の製造方法はワンショット法若しくは従来のプレポリマー法に比し、得られるポリウレタン弾性体または弾性糸の熱的性能が向上する。又、水酸基末端プレポリマー合成時において既に一部の低分子量ジオールを消費されているうえ、ジイソシアネートの一部をもポリマージオールとの反応に消費されており、さらに、イソシアネート末端プレポリマーの合成時においてもジイソシアネートの一部は既に消費され、また低分子量ジオールも一部消費される（若しくはもともと含まない）結果、ワンショット法または従来のプレポリマー法に比し、 $D(I D)_m$  ( $m \geq 2$ )、 $I(D I)_n$  ( $n \geq 2$ )等の異常反応物の生成が大幅に減少し、紡出安定性が向上する。

分子量500以下の低分子量ジオールの粘度は、熔融状態で数十センチポイズであり、又、ジイソシアネート類の粘度は、熔融状態で10センチポイズ以下と

極めて低いものである。これに対しポリマージオールの粘度は、溶融状態で数百センチポイズであり、低分子量ジオール、ジイソシアネート類に対し極めて高い。従来のポリウレタン弾性体等、特に弾性糸の反応紡出法においては、各反応原料の粘度が大きく異なり、しかも容積比で10倍以上もある反応原料をそのまま用いて、極めて短時間で混合するため、混合の不均一に起因する異常反応物を生成しやすく、結果として紡出安定性に欠けていた。

本発明では、使用する2種類のプレポリマーへのポリマージオールの配分比率を、例えば前記説明した範囲とすることによって、水酸基末端プレポリマーの粘度を、70℃においてほぼ500～10,000センチポイズ、ジイソシアネート末端プレポリマーの粘度をほぼ800～5,000センチポイズの範囲内とすることができ、紡出安定性を向上させることができる。

更にこの効果を上げるために、水酸基末端プレポリマーの合成時に、前述の段階的反応法をとることが好ましい。即ち、まず第1のポリマージオールを、例えば1.3～2.5倍、好ましくは1.8～2.1倍モルに近いモル量の第2のジイソシアネートと反応させ、極力ポリマージオールの両端にジイソシアネートが結合した状態のIPIとした後、過剰のモル量の低分子量ジオールと反応させ、DIPIDとDの混合状態の水酸基末端プレポリマーとし、異常反応物の生成を抑制して、更に紡出安定性を増大させるのである。また、イソシアネート末端プレポリマーの合成では、紡出安定性の点からポリマージオールに対して1.0倍未満のモル量の低分子量ジオールを用いることが好ましい。この場合にも段階的反応を行うことが好ましい。すなわち、予めIPIを作製した後、低分子量ジオールを反応させIPIDIPIを主成分としたイソシアネート末端プレポリマーとすることにより、異常反応物の生成を抑制することができる。

更に、ポリマージオールとして、互いに相溶性がわるいポリエステルジオールとポリエーテルジオールを混合して使用する場合においても、本発明の製造方法のように、あらかじめそれぞれイソシアネート末端プレポリマーおよび水酸基末端プレポリマーとすることできわめて優れた混合状態が得られ、その結果として両ポリマージオールのそれぞれの長所を十分に発揮したポリウレタン弾性体を得

られる。

### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。

#### 実施例 1

両末端に水酸基を持つポリエチレンアジペート（分子量 2, 100）100 重量部に対し、ジフェニルメタンジイソシアネート 24 重量部とブチレングリコール 22 重量部の割合で、反応温度 115℃、反応時間 60 分の条件で攪拌しながら連続的に反応させて、水酸基末端プレポリマーを得た。この水酸基末端プレポ

リマーの 70℃における粘度は 4, 000 センチポイズであった。

一方、両末端に水酸基を持つポリエチレンアジペート（分子量 2, 100）200 重量部に対し、ジフェニルメタンジイソシアネート 84 重量部の割合で、反応温度 115℃、反応時間 60 分の条件で攪拌しながら連続的に反応させて、イソシアネート末端プレポリマーを得た。このイソシアネート末端プレポリマーの 70℃における粘度は 1, 500 センチポイズであった。

このようにして得られた水酸基末端プレポリマー 146 重量部に対しイソシアネート末端プレポリマー 284 重量部の割合で、掻面型熱交換式反応機に連続的に注入し、反応温度 190℃、滞留時間 30 分の条件下で混合攪拌した。得られた粘稠物を直ちに紡糸ポンプによりノズルを通して押し出し、鉱物油主体の油剤で処理後、500 m/分で 40 デニールのポリウレタン弾性糸を巻取る操作を 7 日間連続して行なった。得られたポリウレタン弾性糸の原料として用いられたジオール（ポリエチレンアジペートおよびブチレングリコール）の合計モル量とジイソシアネート（ジフェニルメタンジイソシアネート）のモル量の比は 1.12 であった。

本発明の方法の場合、従来方法であるワンショット法により直接紡糸する方法、プレポリマー法により直接紡糸する方法と比べ、この間の糸切れは 2 回で、従来法の 1/2 以下であった。又、得られたポリウレタン弾性糸の伸度は、従来法によるものと同様 450% であり、熱的性質を表す指標として、100% 伸長状態で 115℃ 1 分間処理後の残留歪を測定した結果、従来法によるものが 45



%であるのに対し、30%と低下した。

尚、上記原料を用いて本発明の方法と従来方法とを実施した場合における、原料、プレポリマーといった各構成成分の粘度比および容積比を比較すると、以下のようになる。

<従来方法：ワンショット法>

構成成分	粘度比	容積比
ポリマージオール	110	12
低分子量ジオール	10	1
ジイソシアネート	1	4

<従来方法：プレポリマー法>

構成成分	粘度比	容積比
イソシアネート末端		
プレポリマー	43	16
低分子量ジオール	1	1

<実施例1>

構成成分	粘度比	容積比
水酸基末端		
プレポリマー	1.8	1
イソシアネート末端		
プレポリマー	1	2

なお、物性の測定は以下の方法に従って行った。下記実施例でも同様である。

(粘度)

試料を70℃に加温(約3時間)し、東京計器製のB型粘度計を用いて測定する。

(伸度(%) : 糸の場合)

室温20℃、湿度65℃の雰囲気下で、試料に0.1g荷重をかけ把握長を4cmとし初期状態の試料とする。初期状態の試料を1分あたり30cmの速度で破断するまで伸長させ、破断時の試料長さから把握長を差し引いた長さ「A」を

求め、下記式1により伸度を求める。なお、試料は1種につき10本ずつ行い、その平均値をもってその試料の伸度とする。

$$\text{式1：伸度（\%）} = A / 40 \times 100$$

（伸度（%フ）：テープの場合）

テープについての伸度（%）は、JIS規格（K 7311）に準じて行う。

（残留歪（%））

室温20℃、湿度65%の雰囲気下で、試料に0.1g荷重をかけ把握長4cmとして初期状態の試料とする。初期状態の試料を試料長さ16cmに伸長させた後、4cmまで緩めるという操作を2回繰り返す。この間応力を測定し、応力と伸長長さをチャートに表し、2回目に試料を緩めて応力が0となるときの試料の伸長長さ「B」を求め、下記式2より残留歪（%）を求める。なお、試料は1種につき5本ずつ行い、その平均値をもってその試料の残留歪とする。

$$\text{式2：残留歪（\%）} = B / 40 \times 100$$

（耐かび性）

試料とウーリーナイロン（WN50/16/1）でカバリング糸を作り、これを用いて360本編み機で筒編みにする。各編み地を7cmずつ平行に輪切りしたものを試料とする。

ふるいでおろした土に適度に水を加え、軽くかき混ぜ、この中に試料を入れて密閉し、24～26℃で放置する。一定期間後、試料を取り出し、試料の穴のあき具合等（穴の有無、日数、穴の数など）を測定する。

### 実施例2

両末端に水酸基を持つポリエチレンアジペート（分子量2,100）100重量部に対し、ジフェニルメタンジイソシアネート24重量部の割合で、反応温度80℃、反応時間60分の条件で反応させて前駆物質を得、次いで得られた前駆物質に124重量部にブチレングリコール33重量部の割合で反応温度11.5℃、反応時間60分の条件で攪拌しながら連続的に反応させて、水酸基末端プレポリマーを得た。この水酸基末端プレポリマーの70℃における粘度は5,000センチポイズであった。

一方、両末端に水酸基を持つポリエチレンアジペート（分子量 2, 100）200 重量部に対し、ジフェニルメタンジイソシアネート 110 重量部の割合で、反応温度 80℃、反応時間 60 分の条件で攪拌しながら連続的に反応させて、イソシアネート末端プレポリマーを得た。このイソシアネート末端プレポリマーの 70℃における粘度は 1, 500 センチポイズであった。

このようにして得られた水酸基末端プレポリマー 157 重量部に対しイソシアネート末端プレポリマー 310 重量部の割合で、掻面型熱交換式反応機に連続的に注入し、反応温度 190℃、滞留時間 30 分の条件下で混合攪拌した。得られた粘稠物を直ちに紡糸ポンプによりノズルを通して押し出し、鉱物油主体の油剤で処理後、巻取って 70 デニールのポリウレタン弾性糸を得た。350 m/分で巻取る操作を 7 日間連続して行なったが、ノズル詰まりは全く見られなかった。又、上記 7 日間の実験を 3 回繰り返した後、反応機を分解して内部の状態を観察した結果、異常反応物の付着は見られなかった。得られたポリウレタン弾性糸の原料として用いられたジオール（ポリエチレンアジペートおよびブチレングリコール）の合計モル量とジイソシアネート（ジフェニルメタンジイソシアネート）のモル量の比は 1.05 であった。

得られたポリウレタン弾性糸の伸度は 500% であり、熱的性質を表す指標として、100% 伸長状態で 115℃ 1 分間処理後の残留歪を測定した結果、35% であった。

### 実施例 3

両末端に水酸基を持つポリエチレンアジペート（分子量 2, 100）100 重量部に対し、ジフェニルメタンジイソシアネート 24 重量部とブチレングリコール 28 重量部の割合で、反応温度 115℃、反応時間 60 分の条件で攪拌しながら連続的に反応させて、水酸基末端プレポリマーを得た。

この水酸基末端プレポリマーの 70℃における粘度は 4, 500 センチポイズであった。一方、両末端に水酸基を持つポリエチレンアジペート（分子量 2, 100）200 重量部に対し、ジフェニルメタンジイソシアネート 96 重量部との割合で、反応温度 115℃、反応時間 60 分の条件で攪拌しながら連続的に反応

させて、イソシアネート末端プレポリマーを得た。このイソシアネート末端プレポリマーの70℃における粘度は1,800センチポイズであった。

このようにして得られた水酸基末端プレポリマー152重量部に対しイソシアネート末端プレポリマー296重量部の割合で、スクリー式押出成形機に連続的に注入し、反応温度190℃、滞留時間10分の条件下で混合攪拌した。得られた粘稠物を直ちに紡糸ポンプによりスリットノズルを通して押し出し、水に油脂分を界面活性剤により分散させて得られる油剤で処理後、50m/分で10,000デニール（巾約6mm、厚さ約180 $\mu$ m）のポリウレタンテープを巻取る操作を7日間連続して行なった。得られたポリウレタンテープの原料として用いられたジオール（ポリエチレンアジペートおよびブチレングリコール）の合計モル量とジイソシアネート（ジフェニルメタンジイソシアネート）のモル量の比は1.06であった。

従来のポリウレタン樹脂ペレットを押出成形する方法の場合、押出成形中に主としてペレットの溶融不均一により、巾不良部が通常1万mに2-3個所発生するか、本発明方法の場合、巾不良部の発生は10万m中1個所以下に低減した。

又、得られたポリウレタンテープの伸度は、従来法によるものと同様、400%であった。このテープの熱的性質を示す指標として、テープの上に130℃に熱した直径3mmの鉄球を乗せ、テープが伸びて切断する時の伸度を測定した結果、従来法によるものを100%とした場合に、本発明によるものは150%と向上した。

また、100%伸長状態で115℃、1分間処理後の残留歪を測定した結果、50%であった。

#### 実施例4

ポリエチレンアジペート100重量部に対してジフェニルメタンジイソシアネート24重量部の割合で反応温度115℃、反応時間60分で反応させて、前駆物質を得、ついで得られた前駆物質124重量部にブチレングリコール28重量部の割合で反応時間115℃、反応時間60分の条件で攪拌しながら連続的に反

応させて水酸基末端プレポリマーを得た。

この水酸基末端プレポリマーの70℃における粘度は4,500センチポイズであった。一方、両末端に水酸基を持つポリエチレンアジペート（分子量2,100）200重量部に対し、ジフェニルメタンジイソシアネート96重量部との割合で、反応温度115℃、反応時間60分の条件で攪拌しながら連続的に反応させて、イソシアネート末端プレポリマーを得た。このイソシアネート末端プレポリマーの70℃における粘度は1,800センチポイズであった。

このようにして得られた水酸基末端プレポリマー152重量部に対しイソシアネート末端プレポリマー296重量部の割合で、スクリー式押出成形機に連続的に注入し、反応温度190℃、滞留時間10分の条件下で混合攪拌した。得られた粘稠物を直ちに紡糸ポンプによりスリットノズルを通して押し出し、水に油脂分を界面活性剤により分散させて得られる油剤で処理後、50m/分で10,000デニール（巾約6mm、厚さ約180 $\mu$ m）のポリウレタンテープを巻取る操作を7日間連続して行なった。得られたポリウレタンテープの原料として用いられたジオール（ポリエチレンアジペートおよびブチレングリコール）の合計モル量とジイソシアネート（ジフェニルメタンジイソシアネート）のモル量の比は1.06であった。

従来のポリウレタン樹脂ペレットを押出成形する方法の場合、押出成形中に主としてペレットの熔融不均一により、巾不良部が通常1万mに2-3箇所発生するが、本発明方法の場合、巾不良部の発生は30万m中1個所以下に低減した。

又、得られたポリウレタンテープの伸度は、420%であった。このテープの熱的性質を示す指標として、テープの上に130℃に熱した直径3mmの鉄球を乗せ、テープが伸びて切断する時の伸度を測定した結果、従来法によるものを100%とした場合に、本発明によるものは160%と向上した。また、100%伸長状態で115℃1分間後の残留歪を測定した結果、45%であった。

#### 実施例5

両末端に水酸基を持つポリテトラメチレングリコール（分子量650）100重量部に対して、ジフェニルメタンジイソシアネート75重量部の割合で、反応

温度 80℃、反応時間 60 分で反応させ前駆物質を得、ついで得られた前駆物質 175 重量部にブチレングリコール 58 重量部の割合で反応温度 80℃、反応時間 60 分の条件で攪拌しながら連続的に反応させて、水酸基末端プレポリマーを得た。この水酸基末端プレポリマーの 70℃における粘度は 5,500 センチポイズであった。

一方、両末端に水酸基を持つポリエチレンアジペート（分子量 3,000）327 重量部に対し、ジフェニルメタンジイソシアネート 173 重量部の割合で反応温度 80℃、反応時間 60 分の条件で攪拌しながら連続的に反応させて、イソシアネート末端プレポリマーを得た。このイソシアネート末端プレポリマーの 70℃における粘度は 1,300 センチポイズであった。

このようにして得られた水酸基末端プレポリマー 233 重量部に対しイソシアネート末端プレポリマー 500 重量部の割合で、掻面型熱交換式反応機に連続的に注入し、反応温度 190℃、滞留時間 30 分の条件下で混合攪拌した。得られた粘調物を直ちに紡糸ポンプによりノズルを通して押し出し、鉱物油主体の油剤で処理後、巻取って 20 デニールのポリウレタン弾性糸を得た。得られたポリウレタン弾性糸の原料として用いられたポリマージオール（ポリテトラメチレングリコールおよびポリエチレンアジペート）全量の 59 モル%がポリテトラメチレングリコールであった。ジオール（ポリテトラメチレングリコール、ブチレングリコールおよびポリエチレンアジペート）の合計モル量とジイソシアネート（ジフェニルメタンジイソシアネート）のモル量の比は 1.10 であった。

800 m/分で巻取る操作を 7 日間連続して行ったがノズル詰まりは全くみられなかった。又、得られたポリウレタン弾性糸の伸度は、44.0%であり、熱的性質を表す指標として、100%伸長状態で 115℃1 分間処理後の残留歪は 35%であった。

又、耐かび性の測定結果は 28 日と良好であった。

#### 実施例 6

両末端に水酸基を持つポリテトラメチレングリコール（分子量 1,000）100 重量部に対して、ジフェニルメタンジイソシアネート 48 重量部の割合で、

反応温度 80℃、反応時間 60 分で反応させて前駆物質を得、ついで得られた前駆物質に 148 重量部にブチレングリコール 54 重量部の割合で反応温度 80℃、反応時間 60 分の条件で攪拌しながら連続的に反応させて、水酸基末端プレポリマーをして得た。この水酸基末端プレポリマーの 70℃における粘度は 5,000 センチポイズであった。一方、両末端に水酸基を持つポリエチレンプロピレンアジペート（分子量 2100、EG:PG=1:9）445 重量部に対し、ジフェニルメタンジイソシアネート 190 重量部の割合で反応温度 80℃、反応時間 60 分の条件で攪拌しながら連続的に反応させて、イソシアネート末端プレポリマーを得た。このイソシアネート末端プレポリマーの 70℃における粘度は 2,000 センチポイズであった。このようにして得られた水酸基末端プレポリマー 202 重量部に対しイソシアネート末端プレポリマー 708 重量部の割合で、掻面型熱交換式反応機に連続的に注入し、反応温度 190℃、滞留時間 30 分の条件下で混合攪拌した。得られた粘調物を直ちに紡糸ポンプによりノズルを通して押し出し、鉱物油主体の油剤で処理後、巻取って 20 デニールのポリウレタン弾性糸を得た。ポリマージオール（ポリテトラメチレングリコールおよびポリエチレンプロピレンアジペート）全量の 32 モル%がポリテトラメチレングリコールであった。ジオール（ポリテトラメチレングリコール、ブチレングリコール、ポリエチレンプロピレンアジペート）の合計モル量とジイソシアネート（ジフェニルメタンジイソシアネート）のモル量の比は 1.05 であった。

800 m/分で巻取る操作を 7 日間連続して行ったがノズル詰まりは全くみられなかった。又、得られたポリウレタン弾性糸の伸度は、49.0%であり、熱的性質を表す指標として、100%伸長状態で 115℃1 分間処理後の残留歪は 30%であった。

又、耐かび性の測定結果は 19 日と良好であった。（参考までに、比較例 2 のプレポリマー法で製造したポリマージオールが全量ポリエステルジオールの場合

の耐かび性の測定結果は 3 日であった）

#### 実施例 7

両末端に水酸基を持つポリテトラメチレングリコール（分子量 2,000）1

00重量部に対して、ジフェニルメタンジイソシアネート24重量部の割合で、反応温度80℃、反応時間60分で反応させて前駆物質を得、ついで得られた前駆物質124重量部にブチレングリコール60重量部の割合で反応温度80℃、反応時間60分の条件で攪拌しながら連続的に反応させて、水酸基末端プレポリマーを得た。この水酸基末端プレポリマーの70℃における粘度は3,500センチポイズであった。一方、両末端に水酸基を持つポリエチレンプロピレンアジペート（分子量2100、EG:PG=1:9）500重量部に対し、ジフェニルメタンジイソシアネート240重量部の割合で反応温度80℃、反応時間60分の条件で攪拌しながら連続的に反応させて、イソシアネート末端プレポリマーを得た。このイソシアネート末端プレポリマーの70℃における粘度は1,800センチポイズであった。このようにして得られた水酸基末端プレポリマー184重量部に対しイソシアネート末端プレポリマー750重量部の割合で、掻面型熱交換式反応機に連続的に注入し、反応温度190℃、滞留時間30分の条件下で混合攪拌した。得られた粘調物を直ちに紡糸ポンプによりノズルを通して押し出し、鉱物油主体の油剤で処理後、巻取って20デニールのポリウレタン弾性糸を得た。ポリマージオール（ポリテトラメチレングリコールおよびポリエチレンプロピレンアジペート）全量の17モル%がポリテトラメチレングリコールであった。ジオール（ポリテトラメチレングリコール、ブチレングリコールおよびポリエチレンプロピレンアジペート）の合計モル量とジイソシアネート（ジフェニルメタンジイソシアネート）のモル量の比は1.12であった。

800m/分で巻取る操作を7日間連続して行ったがノズル詰まりは全くみられなかった。又、7日間連続運転を3回繰り返した後、反応機を分解して内部の状態を観察したところ、異常反応物の付着は見られなかった。得られたポリウレタン弾性糸の伸度は、420%であり、熱的性質を表す指標として、10.0%伸

長状態で115℃1分間処理後の残留歪は31%であった。

又、耐かび性の測定結果は18日と良好であった。

#### 比較例1

ポリエチレンアジペート（分子量2,100）100重量部に対して、ジフェ



ニルメタンジイソシアネート40重量部とブチレングリコール8部の割合でワンショット法により紡糸を行った。800m/分で巻取る操作を行ったが1日でノズル詰まりを起こした。連続紡糸終了後、反応機を分解すると内部に異常反応物が多量に付着していた。また100%伸長状態で115℃1分間処理後の残留歪は50%で、本発明の製造方法により得られたポリウレタン弾性糸などより劣っていた。

#### 比較例2

ポリエチレンアジペート（分子量2,100）100重量部に対して、ジフェニルメタンジイソシアネート40重量部を反応させ、得られたプレポリマーとブチレングリコール8部を従来のプレポリマー法により紡糸を行った。800m/分で巻取る操作を行ったが2日でノズル詰まりを起こした。又、比較例1と同様に反応機内に異常反応物の付着が見られた。また100%伸長状態で115℃1分間処理後の残留歪は50%で、本発明の製造方法により得られたポリウレタン弾性糸などより劣っていた。

#### 産業上の利用可能性

本発明では、あらかじめ粘度の比較的近いイソシアネート末端プレポリマー及び水酸基末端プレポリマーを得た後に重合反応を行ない、しかも、2種のプレポリマーの容積比も従来の方法に比し1に近くなっているため、反応成分の均一混合が可能となるとともに、異常反応物の生成を抑制できるため、紡出安定性を飛

躍的に向上させることができる。

更に、プレポリマーを2段階に分けて合成することにより、異常反応物の生成を抑制し、2種のプレポリマーの粘度を同レベルにすることによる攪拌効果の向上と相俟って、紡出安定性をより一層改良することができる。

更に、本発明における2種のプレポリマーの各原料配合割合は、相溶性の点からも優れており、紡糸安定性に加えて熱的性質、耐かび性等の品質も向上させることができる。

(34)

## 【国際調査報告】

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 98/00400	
<b>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</b> Int. Cl <sup>8</sup> D01F6/70, D01F6/78, C08G18/10			
<b>B. 調査を行った分野</b> 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl <sup>8</sup> D01F6/70, D01F6/78, C08G18/10			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1940-1998年 日本国公開実用新案公報 1971-1996年 日本国登録実用新案公報 1995-1998年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
<b>C. 関連すると認められる文献</b>			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
A	J P, 59-179513, A (旭化成工業株式会社), 12. 10月. 1984 (12. 10. 84), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-21	
A	J P, 46-42789, B1 (株式会社クラレ), 17. 12月. 1971 (17. 12. 71), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-21	
A	J P, 7-300721, A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト), 14. 11月. 1995 (14. 11. 95), 特許請求の範囲 &DE, 4414327, A1 &EP, 679738, A1	1-21	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 28. 04. 98		国際調査報告の発送日 26.05.98	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 澤村 茂実 電話番号 03-3581-1101 内線 3320	

(35)

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/00400

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	& CA, 2147540, A      & US, 5565270, A & TW, 292316, A  JP, 2-75657, A (三菱化成株式会社), 15. 3月. 1990 (15. 03. 90), 特許請求の範囲 (ファミリーな し)	1-21

---

(注) この公表は、国際事務局 (W I P O) により国際公開された公報を基に作成したものである。

なおこの公表に係る日本語特許出願 (日本語実用新案登録出願) の国際公開の効果は、特許法第 1 8 4 条の 1 0 第 1 項 (実用新案法第 4 8 条の 1 3 第 2 項) により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

訂正版

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
1999年8月5日 (05.08.1999)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 99/39030 A1

- (51) 国際特許分類<sup>6</sup>: D01F 6/70, 6/78, C08G 18/10 (74) 代理人: 弁理士 遠山 勉, 外(TOYAMA, Tsutomu et al.); 〒103 東京都中央区東日本橋3丁目4番10号 ヨコヤマビル6階 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP98/00400
- (22) 国際出願日: 1998年1月30日 (30.01.1998) (81) 指定国 (国内): BR, CA, CN, ID, JP, KR, MX, RU, TR, US, VN.
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日清紡績株式会社 (NISSHINBO INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒103 東京都中央区日本橋人形町2丁目31番11号 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (48) この訂正版の公開日: 2001年9月27日
- (72) 発明者; および (15) 訂正情報:  
PCTガゼット セクションIIのNo.39/2001 (2001年9月27日)を参照
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 堤 信寿 (TSUTSUMI, Nobuhisa) [JP/JP], 田村健治 (TAMURA, Kenji) [JP/JP], 吉本光彦 (YOSHIMOTO, Mitsuhiko) [JP/JP]; 〒771-01 徳島県徳島市川内町中島635 日清紡績株式会社 徳島工場内 Tokushima (JP).
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING POLYURETHANE ELASTOMER AND ELASTIC FILAMENT

WO 99/39030 A1

(54) 発明の名称: ポリウレタン弾性体および弾性系の製造方法

(57) Abstract: A process for producing a polyurethane elastomer or elastic filament, wherein a first polymer diol of a molecular weight of at least 600, a second polymer diol of a molecular weight of at least 600, a first low-molecular weight diol having a molecular weight of not higher than 500, a second low-molecular weight diol, a first diisocyanate and a second diisocyanate are used as the main starting materials, and the molar ratio of the total of the first diisocyanate and the second diisocyanate in the starting materials to the total of the first polymer diol, the second polymer diol, the first low-molecular weight diol and the second low-molecular weight diol is 0.95/1 to 1.25/1, characterized in that a fluid polyurethane (obtained by continuously reacting a prepolymer having a terminal hydroxyl group and obtained by reacting the first polymer diol, the first low-molecular weight diol and the first diisocyanate with a prepolymer having a terminal isocyanate group and obtained by reacting the second polymer diol, the second low-molecular weight diol and the second diisocyanate) is continuously extruded through a nozzle.

[続葉有]

分子量600以上の第1のポリマージオールと、分子量600以上の第2のポリマージオールと、分子量500以下の第1の低分子量ジオールと、第2の低分子量ジオールと、第1のジイソシアネートと、第2のジイソシアネートとを主原料とし、原料中における第1のジイソシアネート及び第2のジイソシアネートの合計量が、第1のポリマージオール、第2のポリマージオール、第1の低分子量ジオール及び第2の低分子量ジオールの合計モル量に対して0.95～1.25倍のモル量であるポリウレタン弾性糸の製造方法であって、第1のポリマージオールと第1の低分子量ジオールと第1のジイソシアネートとを反応させて得られる水酸基末端プレポリマーと、第2のポリマージオールと第2の低分子量ジオールと第2のジイソシアネートとを反応させて得られるイソシアネート末端プレポリマーとを連続的に反応させて得られる流動状態のポリウレタンポリマーを、連続的にノズルから押し出すことを特徴とするポリウレタン弾性体または弾性糸を製造する。